

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: C08G 73/10, G02F 1/00

(11) Publication No.: 10-0169910

(24) Publication Date: 13 October 1998

(21) Application No.: 10-1996-020080

(22) Application Date: 05 June 1996

(73) Patentee:

Electronics and Telecommunications Research Institute, Seung-tack Yang
161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Korea Telecom, Jun Lee
100 Sejongno, Jongno-gu, Seoul

(72) Inventors:

Hyeng-jong Lee
Wooseung Apt. 101-304, Doryong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Myeong-hyeon Lee
Hanvit Apt. 120-1306, Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Seon-gyu Han
Crover Apt. 115-406, Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon

Yong-hyeop Won
Narae Apt. 109-506, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

(54) Title of the Invention:

Nonlinear optical polyimide, preparation method therefor, and waveguide type photodiode using the nonlinear optical polyimide

Abstract:

Provided are a nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2), a preparation method therefor, and a waveguide type photodiode including a core layer made of the nonlinear optical polyimide represented by the formula (1) or (2). In the formulae (1) and (2), n is a length of a flexible group selected from the natural numbers of 2 to 10; X is $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O, or S; D is an electron donor group selected from O, NH, and alkylamine ($N-R_1$, wherein R_1 is an alkyl group of C_1-C_6); B is a bridging group selected from a bond, $CH=CH$, $N=N$, or $C=C$; and A is an electron acceptor group selected from NO_2 , tricyanoethylene, CN, or SO_2R_2 (wherein R_2 is an alkyl group of C_1-C_6); and Y is $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O, or S.

특0169910

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

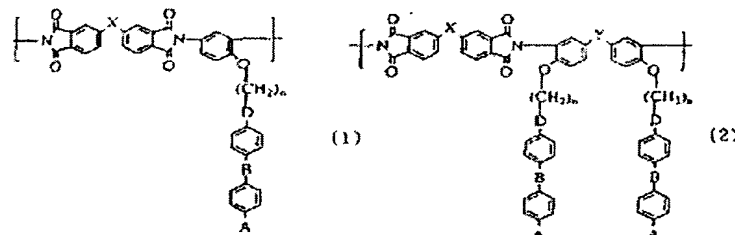
(51) Int. Cl. ⁶ C08G 73/10 G02F 1/00	(45) 공고일자 1999년03월20일 (11) 등록번호 특0169910 (24) 등록일자 1998년10월13일
(21) 출원번호 특1996-020080 (22) 출원일자 1996년06월05일 (73) 특허권자 한국전자통신연구소 양승택 대전광역시 유성구 가정동 161번지한국전기통신공사 서울특별시 종로구 세종로 100번지 이형중	(65) 공개번호 특1998-002108 (43) 공개일자 1998년03월30일
(72) 발명자 대전광역시 유성구 도룡동 우성아파트 101-304 이명현 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 120-1306 한선규 대전광역시 서구 둔산동 크로바아파트 115-406 원용협 대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 109-506 김영길, 원혜중, 김명섭	
(74) 대리인	김영길, 원혜중, 김명섭

심사관 : 김중권

(54) 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자

요약

본 발명은 하기 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 하기 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 코어층으로서 사용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다.



상기 식에서, n은 유변기의 길이로서, 2내지 10의 자연수이고; X는 C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(CH₃)₂, CO, SO₂, O 및 SO이고; R은 전자주제기로, O, NH 및 알킬아민(N-R₁, 이때 R₁은 C₁내지 C₆의 알킬기)이고; B는 연결기로 아무것도 없거나, CH=CH, N=N, C=CO이고; A는 전자받게기로, NO₂, 트리시마노에틸렌, CN, SO₂-R₂(이때, R₂는 C₁내지 C₆의 알킬기)이고; 및, Y는 C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, Si(CH₃)₂, CO, SO₂, O 및 SO이다.

명세서

[발명의 명칭]

비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자

[발명의 상세한 설명]

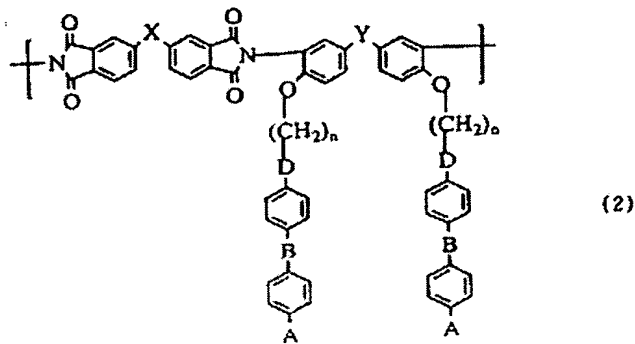
본 발명은 비선형 광학 폴리이미드, 그의 제조방법 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다. 좀더 구체적으로 본 발명은 측쇄(side-chain)비선형 광학 방향족(aromatic)폴리이미드, 그의 제조방법, 및 전기한 비선형 광학 폴리이미드를 사용하여 고속 광변조기, 광스위치, 미차 조화파 발생기 편광 필터 및 파장 필터 등과 같은 광소자를 제조하는 것에 관한 것이다.

최근, 정보통신분야에서 광대역, 고속 및 고집적화 등에 대한 요구가 증대되고 있으나, 이에대한 순수 전자회로와 전송시스템의 한계 때문에 정보통신기술에서 광의 역할이 점차 증가하고 있는 추세에 있다. 이와관련하여 장거리 전송용 광섬유를 시작하여, 광변조기, 광스위치 등이 빠른 속도로 개발되고 있다. 현재까지, 이러한 광소자의 재료물질로서 반도체 재료인 GaAs 및 무기, 유기물 모두가 연구되어 왔다.

상기 식에서, n 은 유연기의 길이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X 는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, CO , SO_2 , O 및 SiO 고; D 는 전자주기기(electron donor group)로, O , NH 및 알킬아민($N-R_1$, 이때 R_1 은 C_1 내지 C_6 의 알킬기)이고; B 는 연결기(bridging group)로 아무것도 없거나, $CH=CH$, $N=N$, $C=CO$ 고; 및, A 는 전자받기기(electron acceptor group)로, NO_2 , 트리시 아노에틸렌(tricyanoethylene), CN , SO_2R_2 (이때, R_2 는 C_1 내지 C_6 의 알킬기)이다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 방향족 폴리이미드계 축색 비선형 광학 폴리머는, 하기 일반식(2)로 표시된다.

화학식 2



상기식에서, n , X , D , B 및 A 는 상기 기재와 동일하고; 및, Y 는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, CO , SO_2 , O 및 SiO 이다.

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드는, 유리전이온도가 $200^\circ C$ 이상으로 알적으로 매우 안정하며, 우수한 가공성과 필름 특성 및 매우 큰 전기광학계수를 지니며, 특히, 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드는 단위 모노머당 2개의 크로모포를 함유하기 때문에, 더욱 향상된 전기광학계수를 지니, 신뢰도가 보다 우수한 광전자소자를 제조하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

한편, 본 발명의 일면에 따른 상기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법은, 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드(diamino phenol dihydrochloride)화합물을 열축중합반응시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함한다.

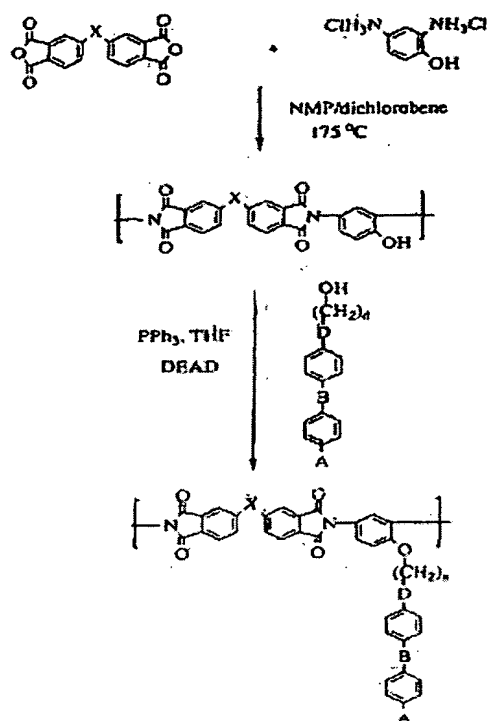
또한 본 발명의 다른 일면에 따른 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법은, 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드(diamino diphenol dihydrochloride)유도체를 열축중합반응시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함한다.

[반응도식 1]

이중에서, 상기 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 방향족 폴리이미드계 축색 비선형 광학 폴리머의 제조방법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 다양한 치환기를 지닌 방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로클로라이드염을 유기용매의 존재하에서 $150\sim 180^\circ C$ 의 고온에서 중합반응 및 이미드화반응을 동시에 일어나게 하여 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조한다. 다음에 이 폴리머와 4-(하이드록시 알킬아미노)-4'-니트로 스타일렌 등과 같은 다양한 비선형 광학 크로모포 화합물과 트리페닐 포스핀을 THF나 NMP(N-메틸피롤리돈) 등의 유기용매에 용해시킨후, 이 용액에 THF 등의 유기용매에 용한 디에틸 아조디카복실레이트(diethyl azodicarboxylate)를 서서히 적하하여 미즈노부반응에 의해 상기한 폴리머 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 얻는다.

상기한 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드의 제조과정을 하기 반응도식(1)에 예시적으로 나타내었다.

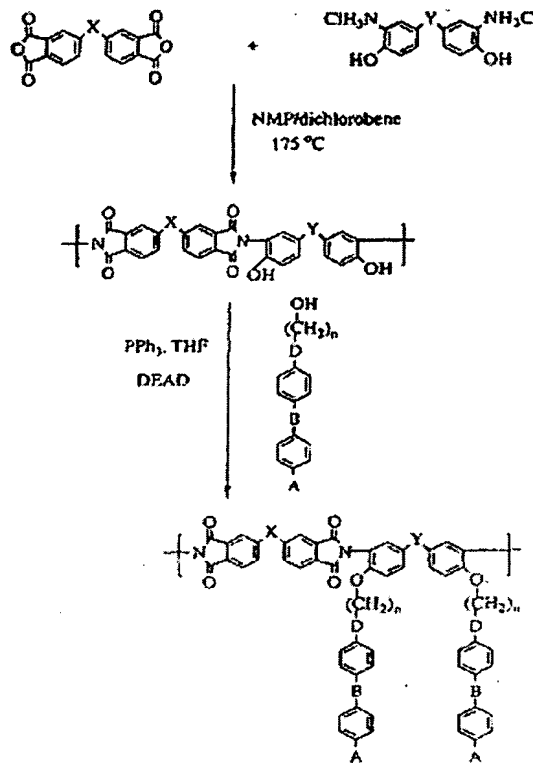
반응식 1



한편, 상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 방향족 폴리이미드계촉매 비선형 광학 폴리머의 제조방법의 일례를 상술하면 다음과 같다. 먼저, 옥시 디아미노 디페닐 디하이드로클로라이드염과 같이 단위 모노머 당 2개의 하이드록시를 지닌 다양한 치환기를 갖는 디아미노 디페닐 디하이드로 클로라이드 유도체와 다양한 치환기를 지닌 방향족 디엔하이드라이드 유도체를 유기용매의 존재하에서 150~180°C의 고온에서 중합반응 및 이미드화반응을 동시에 일어나게 하여 디페닐릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조한다. 그후, 이 폴리머와 2mol의 4-(하이드록시 알킬아미노)-4'-니트로스틸벤과 같은 다양한 비선형 광학 클로모포 화합물 및 트리페닐 포스핀을 THF나 NMP 등의 유기용매에 용해시킨 후, 이 용액에 THF 등의 유기용매에 용한 디에틸 아조디카복실레이트를 서서히 적하하여 미즈노부반응에 의해 상기한 폴리머 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시킴으로써, 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드를 얻는다.

상기 일반식(2)로 표시되는 본 발명의 비선형 광학 폴리이미드의 제조과정을 하기 반응도식(II)에 예시적으로 나타내었다.

반응식 2



아울러, 상기한 목적을 달성하는 본 발명의 일면에 따른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩(cladding)층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어(core)층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 상기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 또 다른 일면에 따른 광도파로형 광소자는, 실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 상기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 주어진 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에게 있어서 자명할 것이다.

[실시예 1]

방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노페놀 디하이드로클로라이드와의 중합에

(가) 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 엔하이드라이드(6FDA)와 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드(DAP)와의 중합

50mL 3구 플라스크에 1.33g(6.75mmole)의 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드와 3.0g(6.75mmole)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 엔하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wt%가 되도록 80:20(v/v)의 N-메틸피롤리돈(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap)을 사용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 흘려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서 약 3-4시간 동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34mL의 NMP를 첨가하였다. 과량의 메탄올 반응 혼합물을 천천히 첨전시킨 후, 얻어진 고분자를 여과하고 속실텍 추출기(Soxtlet's extractor)로 24시간동안 세척해주었다. 그후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(6FDA-DAP)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타

내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 7.07(d, 1H), 7.32(s, 1H), 7.36(d, 1H), 7.72(d of d, 2H), 7.89(d, 2H), 8.11(d, 2H), 10.26(s, 1H)

(나) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(OPDA)와 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드(DAP)와의 중합

50mL의 3구 플라스크에 1.18g(6.0mmole)의 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드와 1.86g(6.0mmole)의 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드를 넣고, 전체 농도가 20wt%가 되게 80:20(v/v)의 N-메틸피롤리디논(NMP)과 디클로로벤젠을 주사기를 통해 가하였다. 딘-스타크 트랩을 이용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서, 반응온도를 175°C로 올리고 질소를 계속 흘려주었다. 이후, 점도변화를 관찰하면서, 약 3~4 시간동안 반응시킨 후, 온도를 내리고 34mL의 NMP를 첨가하였다. 과량의 메탄올에 반응 혼합물을 천천히 첨전시킨 다음, 얻어진 고분자를 여과하고, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척하여 주었다. 그 후, 100°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 poly(OPDA-DAP)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 7.16(d, 1H), 7.43(s, 1H), 7.44(d, 1H), 7.66(d of d, 2H), 7.71(d, 2H), 8.10(d, 2H), 10.36(s, 1H)

[실시예 2]

방향족 디언하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드염 유도체와의 중합에

(가) 4,4'-(헥사플루오로미소프로필리덴)디프탈릭 언하이드라이드와 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (가)와 동일하게 실시하였다.

(나) 3,3',4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(OPDA)와 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드와의 중합

디아민염으로 2,4-디아미노페놀 디하이드로클로라이드 대신에 3,3'-디아미노-4,4'-옥시디페놀 디하이드로클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 (나)와 동일하게 실시하였다.

[실시예 3]

페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드에 크로모포를 미즈노부 반응에 의해 공유결합시켜 폴리이미드계 축쇄 비선형 광학 폴리머를 제조한 제조예

(가) poly(6FDA-DAP)와 디스퍼스 레드 1(DR 1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 시판되는 비선형 광학 크로모포인 0.67g(2.12mmole)의 디스퍼스 레드 1(disperse red 1)과 0.61g(2.33mmole)의 트리 페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP) 1g(1.92mmole)을 넣고, 35mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에 이 반응용기에, 2mL의 THF에 0.41g(2.33mmole)의 디에틸 아조디카복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하하였다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반시킨 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 내에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜, 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(6FDA-DAP-DR1)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 0.91(3H), 3.30(2H), 3.78(2H), 4.37(2H), 6.76(2H), 7.45(1H), 7.61(3H), 7.75(2H), 7.89(4H), 8.16(2H), 8.32(2H)

(나) poly(OPDA-DAP)와 디스퍼스 레드 1(DR1)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 0.44g(1.38mmole)의 디스퍼스 레드 1과 0.73g (2.76mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (나)에서 수득한 poly(OPDA-DAP)를 넣고, 20mL의 NMP 용매로 완전히 용해시켰다. 5분 후에, 이 반응용기에 2mL의 NMP에 0.48g(2.76mmole)의 디에틸 아조디카복실레이트를 녹인 용액을 천천히 적하시켰다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 50°C에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 다시 NMP에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속싯 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(OPDA-DAP-DR1)를 수득하였다. 수득한 생성물에 대하여 NMR 분석을 수행하였으며 그 결과를 하기에 나타내었다.

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ : 1.03(3H), 3.30(2H), 3.79(2H), 4.34(2H), 6.76(2H), 7.40(7H), 7.61(4H), 7.91(3H), 8.06(2H), 8.32(2H)

(다) poly(6FDA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤(DANS)과의 공유결합

50mL 3구 플라스크에 비선형 광학 크로모포어 0.32g(1.06mmole)의 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤과 0.56g(2.12mmole)의 트리페닐 포스핀과, 상기 실시예 1의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP) 0.5g(0.96mmole)을 넣고, 25mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다.

5분 후에, 이 반응용기에 5mL의 THF에 0.37g(2.12mmole)의 디에틸 아조디카 르복살레이트를 녹인 용액을 천천히 적하시켰다. 적하가 진행됨에 따라, 반응 혼합물이 점차로 고체화되었다. 이 반응 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반하여 다시 투명한 용액으로 만들었다. 상온에서 23시간 동안 더 교반한 후, 반응 혼합물을 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다 얻어진 폴리머를 다시 THF에 용해시킨 후, 재차 2N-염산 10mL가 첨가된 250mL의 메탄올 중에서 서서히 침전시켰다. 얻어진 폴리머를 여과한 후, 속실했 추출기로 24시간 동안 세척시킨 후, 100°C의 진공오븐에서 24시간동안 건조하여 본 발명의 광학 폴리머인 poly(6FDA-DAP-DANS)를 수득하였다.

(라) poly(OPDA-DAP)와 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤(DANS)과의 공유결합

크로모포어로서, 디스퍼스 레드 1 대신에 4-(N-메틸-2-하이드록시에틸아미노)-4'-니트로 스티벤을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3의 (나)와 동일하게 실시하여 본 발명의 비선형 광학 폴리머인 poly(OPDA-DAP-DANS)를 수득하였다.

[실시예 4]

본 발명의 폴리머를 이용한 광소자의 제조에

(가) poly(6FDA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

상기 실시예 3의 (가)에서 수득한 poly(6FDA-DAP-DRI)를 20wt%가 되도록 C-부티로락톤(butyrolactone)에 용해시킨 후, 0.2 μ m의 테프론 필터를 사용하여 여과하였다. 한편, 기존에 시판되는 폴리이미드를 사전에 금(Au)이 증착된 실리콘 기판 상에 주사한 후, 스펀코팅하여 광도파로의 하부 클래딩(cladding)층을 형성하였다. 이때, 하부 클래딩층의 두께는 스펀코팅시 회전수의 조절에 의해 조절되며, 그 층의 두께는 회전수에 반비례한다. 얻어진 하부 클래딩층을 250°C의 오븐 내에서 5시간 동안 방치하였다. 클래딩층 위에 코어(core)층을 형성하기 위하여, 여과에 의해 얻어진 상기한 poly(6FDA-DAP-DRI) 용액을 스펀코팅한 후, 100°C의 오븐에서 2시간 및 160°C의 오븐에서 2시간 동안 방치한 후, 얻어진 박막 형태의 코어층을 광표백(photobleaching)법을 사용하여 도파로의 측면 구속(confinement)을 수행하였다. 제조된 코어층 위에 기존에 시판되는 폴리머로 상부 클래딩층을 형성하기 위하여 스펀 코팅하였다. 그 후, 상부 전극을 형성하기 위하여, 박막위에 금을 진공증착하고, 최대의 전기광학효과를 얻기 위하여 극화(poling)시켰다. 이때, 극화는 150~250°C의 핫 플레이트(hot plate) 상에 실리콘 기판을 배치시키고, 실리콘 기판 상의 하부 전극과 고분자 박막 상의 상부 전극 사이에 1m당 100~200V의 강한 직류전압을 가함으로써 이루어졌다. 극화가 이루어진 후, 상부 전극을 통상적인 미세가공 기술을 이용하여 도파로를 따라 식각하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(나)poly(OPDA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-DRI) 대신에 poly(OPDA-DAP-DRI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(다) poly(6FDA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-DRI) 대신에 poly(OPDA-DAP-DRI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

(라)poly(OPDA-DAP-DRI)를 이용한 광소자의 제조

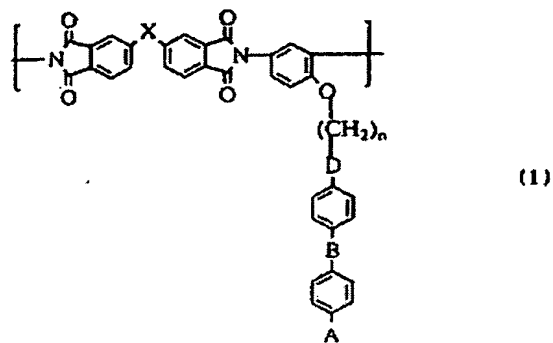
비선형 광학 폴리머로서, poly(6FDA-DAP-DRI) 대신에 poly(OPDA-DAP-DRI)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4의 (가)와 동일하게 실시하여 본 발명의 광도파로형 광소자를 제조하였다.

상기한 본 발명의 제조방법에 따라, 매우 큰 값의 전기광학계수를 지녀 전기광학특성이 매우 우수하고, 박막 특성이 우수하며 다층 박막의 형성이 용이하여 신뢰성을 증대시킬 수 있음은 물론, 열적 안정성이 극히 우수하여 250°C 이상의 온도에서도 열적으로 분해와 승화가 일어나지 않으며, 200°C 이상의 온도에서도 쌍극자의 완화현상이 일어나지 않는 비선형 광학 폴리머를 얻을 수 있으며, 본 발명의 비선형 광학 폴리머를 사용하여 낮은 구동 전압에서도 구동가능한 동시에 광전송 손실이 매우 낮은 광소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

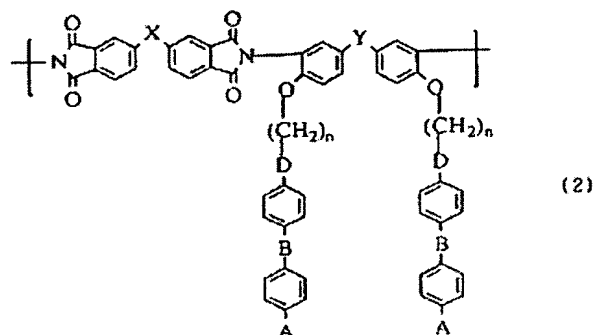
하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드 :



상기 식에서 n은 유연기의 길이로서, 2 내지 10의 자연수이고; X는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O 및 SO이고, D는 전자주계기로, O, NH 및 알킬아민($N-R_1$, 이때 R_1 은 C₁ 내지 C₆의 알킬기)이고; B는 연결기로 아무것도 없거나, $CH=CH$, $N=N$, $C=O$ 이고; 및, A는 전자받계기로, NO_2 , 트리시아노에틸렌, CN, SO_2R_2 (이때, R_2 는 C₁ 내지 C₆의 알킬기)이다.

형구항 2

하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드:

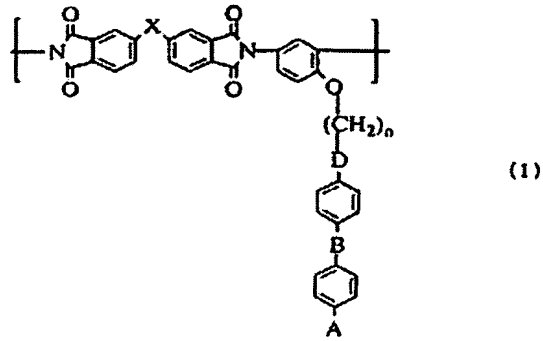


상기식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y는 $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2Si(CH_3)_2$, CO, SO_2 , O 및 SO이다.

형구항 3

방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 페놀 디하이드로콜로라이드 화합물을 열축중합반응시켜 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 페놀릭 하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포 화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일

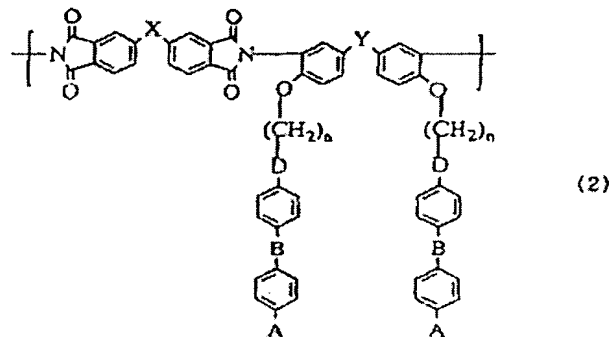
반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

청구항 4

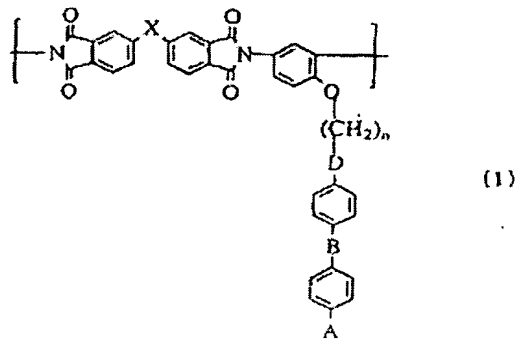
방향족 디엔하이드라이드 유도체와 디아미노 디페놀 디하이드로클로라이드 유도체를 열축합반응시켜 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드를 제조하는 단계와, 상기한 디페놀릭 디하이드록시기를 지닌 폴리이미드의 주쇄에 크로모포화합물을 공유결합시켜 비선형 광학 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드의 제조방법:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및 Y는 제2항 기재와 동일하다.

청구항 5

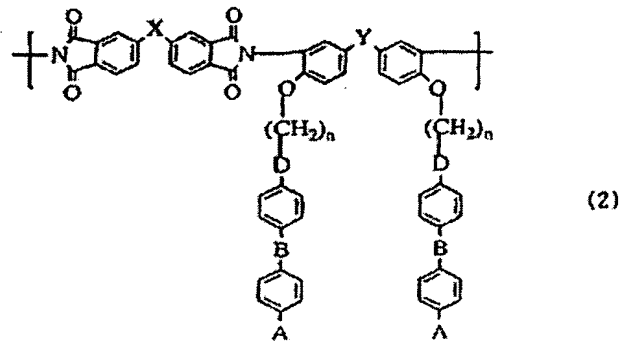
실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 하기 일반식(1)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자:



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하다.

청구항 6

실리콘기판 상에 형성된 하부전극과, 상기한 하부전극 상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층상에 형성된 상부 클래딩층과, 상기한 상부 클래딩층 상에 형성된 상부 전극을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층으로는 하기 일반식(2)로 표시되는 비선형 광학 폴리이미드를 사용한 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자 :



상기 식에서 n, X, D, B 및 A는 제1항 기재와 동일하고; 및, Y는 제 2항 기재와 동일하다.